

JAPANESE PATENT OFFICE (JP) 20-2-50

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5-58618

Technical Indication Section

Int. Cl. <sup>5</sup> :	C 01 B	33/26
	C 04 B	14/38
		38/00
	C 08 K	3/34
		7/10

Identification code:	303
	KAH
	KCJ

Sequence Nos. for Office use:	6750-4G
	Z 2102-4G
	Z 7202-4G
	7167-4J
	7167-4J
	FI

Application No.:	Hei 3-252764
Application Date:	September 5, 1991
Publication Date:	March 9, 1993
No. of Inventions:	2 (Total of 18 pages)
Examination Request:	Not requested

MULLITE NEEDLE-LIKE CRYSTAL AND MULLITE POROUS MATERIAL

[Muraitoshitsu shin'joh kesshoh oyobi muraito takohtai]

Applicant: Toshiba Monoflux Corp.  
Itoju Building  
4-4, Hisamatsu-cho  
Nihonbashi, Chuo-ku  
Tokyo

Inventors: Masanori Saitoh  
c/o Toshiba Monoflux  
Itoju Building  
4-4, Hisamatsu-cho  
Nihonbashi, Chuo-ku  
Tokyo

Hiroyuki Terada  
c/o Toshiba Monoflux  
Itoju Building  
4-4, Hisamatsu-cho  
Nihonbashi, Chuo-ku  
Tokyo

Agent: Tohru Tanabe  
Patent attorney

*[There are no amendments to this patent.]*

### **Specification**

#### **(54) [Title of the Invention]**

Mullite needle-like crystals and mullite porous material

#### **(57) [Abstract]**

[Purpose] The purpose of the present invention is to produce mullite needle-like crystals and mullite porous material suitable for use as a reinforcement material.

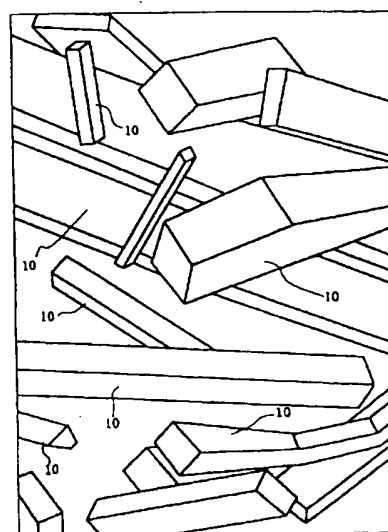
[Constitution] The first invention of the present application is a mullite needle-like crystal having a square cross section. The second invention of the present application is a mullite porous material containing mullite needle-like crystals having a square

cross section.

[Claims of the invention]

[Claim 1] A mullite needle-like crystal characterized by the fact that the crystal has a square cross-section.

[Claim 2] A mullite porous material characterized by the fact that the material includes mullite needle-like crystals having a square cross-section.



**[Detailed description of the invention]**

[0001]

[Field of industrial application] The present invention pertains to mullite needle-like crystals and a mullite porous material.

[0002]

[Prior art] As a reinforcement material or modifier for plastics, metals, ceramics, refractory materials, etc., mullite needle-like crystals and mullite porous material can be used. Properties of base material such as strength, specific rigidity, and high-

temperature strength are improved or the properties of base material are changed upon addition of mullite needle-like crystals and mullite porous material. Furthermore, the mullite porous material can be used for applications such as a filter material, catalytic carrier, microbe carrier, and thermal insulating material.

[0003] In the past, mullite bodies made of fiber known as mullite polycrystal fibers have been known. The cross-section of the above-mentioned fiber is circular in form.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] When a mullite polycrystal fiber having a circular cross-section (or one that is almost circular in form) is used as a reinforcement material, the degree of improvement in properties of the base material is limited, in some cases, and when the amount included is insufficient, a significant degree of improvement cannot be obtained, in some cases. Furthermore, an improvement (modification) that is qualitatively different in effect from the improvement in properties of a base material modified with a mullite polycrystal fiber having a circular cross-section is desirable in some cases.

[0005] The objective of the present invention is to produce a mullite needle-like crystal having improved reinforcement properties compared to those of the prior art when used as a reinforcement material, especially, one providing increased resistance to abrasion of metals.

[0006]

[Means to solve the problem] In summary, the first invention of the present application is a mullite needle-like crystal having a square cross section.

[0007] In summary, the second invention of the present application is a mullite porous material containing mullite needle-like crystals having a square cross-section.

[0008]

[Work of the invention] The cross-section view of the crystal is square in shape; thus, an excellent effect can be achieved when used as a reinforcement material. Furthermore, when used as a reinforcement material, properties that are qualitatively different from those of mullite polycrystal fibers which have a circular cross-section can be achieved, in some cases.

[0009]

[Application Examples] In the following, the present invention is explained in further detail with application examples. Fig. 1 is a drawing of the mullite needle-like crystals of the present invention as viewed under an electron microscope. The cross-sections of mullite needle-like crystals 10 are square-shaped, and crystals can be roughly classified into rectangular-shaped crystals and a lower proportion of crystals with trapezoidal-shaped cross-sections. Among the trapezoidal crystals, those having an exceptionally small size that look like triangular crystals are included. In some cases, the shape of the cross-

section is not uniform within a single crystal 10. As for the size of the mullite needle-like crystals 10, for example, a length of 5~30  $\mu\text{m}$ , the longer side of the cross-section is 1~4  $\mu\text{m}$  and the shorter side of the cross-section is 0.5~3  $\mu\text{m}$ .

[0010] Application Example A

In the following, the method used for production of the mullite needle-like crystals of the first invention of the present application is explained. Thus, it is a method where C or a material containing C is brought into contact with 100 parts by weight of a mixture comprising the starting raw material and 5~70 wt% of  $\text{AlF}_3$  in such a manner that the amount of C added forms a ratio of 5~50 parts by weight and baking is done in the production of mullite needle-like crystals in a method consisting of adding  $\text{AlF}_3$  homogeneously to a starting raw material that includes an  $\text{SiO}_2$  source and an  $\text{AlF}_3$  source.

[0011] In the above-mentioned method,  $\text{AlF}_3$  promotes the reaction that forms mullite from the  $\text{SiO}_2$  source and  $\text{AlF}_3$  source at a relatively low baking temperature, but when C (carbon) is included in the above-mentioned reaction, crystal formation can be achieved at lower temperatures, and even when non-reacting materials are left behind, mullite needle-like crystals with a square cross-section that can be easily dispersed are produced. However, the details of the above reaction are not well understood.

[0012] In the above-mentioned reaction, the starting raw material homogeneously containing an  $\text{SiO}_2$  source and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  source,

a mixture produced by uniformly mixing materials containing an  $\text{SiO}_2$  source and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  source separately, a material containing an  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , or a mixture thereof can be mentioned.

[0013] In addition to the above-mentioned  $\text{SiO}_2$  source and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  source, materials capable of stably coexisting with the target mullite needle-like crystals with the square-shaped cross-section, for example,  $\text{ZrO}_2$  (zirconia)  $\text{SiC}$  (silicon carbide), etc. also can be included in the starting raw material.

[0014] In general, the ratio of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  included in the synthesized mullite needle-like crystals is 72/28 in terms of the weight ratio.

[0015] However, the weight ratio of the starting raw material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  is not limited to 72/28 in the above-mentioned method. In either case, an aggregate containing a mullite needle-like crystals and having excellent dispersibility can be produced when a specific amount of  $\text{AlF}_3$  is included.

[0016] In other words, when the amount of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  starting raw material included is 72 wt% or less,  $\text{SiO}_2$  is included in the aggregate of mullite needle-like crystals with square-shaped cross-sections in the form of cristobalite, tridymite, or glass, but the aggregate can be easily dispersed when a slight force is applied.

[0017] In the same manner, when the amount of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  included exceeds 72 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is mixed in the mullite needle-like crystals with square-shaped cross-sections in the form of corundum, but the aggregate can be easily dispersed when a slight

force is applied.

[0018] The above-mentioned foreign matter included in the aggregate of the mullite needle-like crystals with square-shaped cross-sections can be dispersed by appropriate methods and can be easily separated by appropriate methods.

[0019] It is further desirable when washing of mullite needle-like crystals with rectangular cross-sections is done, as needed, in a hydrofluoric acid solution to further increase the purity.

[0020] The compound used for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  source is not especially limited as long as a compound capable of forming  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at the time of baking is used.

[0021] For example, salts such as  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AlCl}_3$ , alkoxides such as  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{H}_7)_3$ , boehmite, alumina gel, and  $\gamma$ -alumina can be used.

[0022] The compound used for the  $\text{SiO}_2$  source is not especially limited, as long as a compound capable of forming  $\text{SiO}_2$  at the time of baking is used.

[0023] For example, alkoxides such as  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , and Silver( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub>, orthosilicic acid compound, silica gel, silica sol, fumed silica, etc. can be used.

[0024] When separate sources are used for the  $\text{SiO}_2$  and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , it is important to mix these materials as uniformly as possible. When the above-mentioned two raw materials are sols, mixing is performed in the form of sols and converted to a gel using conventional methods.



[0025] As a material that can act as an  $\text{SiO}_2$  source and an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  source at the same time, alumina-silica clay minerals such as silica-alumina gel, kaolinite, halosite and decite, clays containing the above-mentioned clay minerals, for example, ball clay, china clay, filler clay, flint clay, soft clay, shale clay, wood clay, "frog-eye" clay, hydrothermal clay, etc. can be mentioned. In some cases, a clay containing a relatively high proportion of metal oxides other than  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  such as bentonite can be used, as well.

[0026] Furthermore, for C, or a substance containing C, in other words, for the C source, C itself, for example, carbon black and pyrolytic graphite, hydrocarbons such as pitch, phenol resins, furan resins, and urea resins, compounds that form C upon thermal decomposition such as starches, chaffs, and wood, and compounds capable of forming CO gas or  $\text{CO}_2$  gas upon heating as well as CO gas,  $\text{CO}_2$  gas, and urea can be used.

[0027] In general, the above-mentioned C source is used in the form of a mixture with other raw materials. In this case, the particle size of the above-mentioned C source is selected from a wide range of particle sizes, for example, fine particles such as carbon black to large particles with a diameter of approximately 5 mm. The small particles react with the oxygen inside the reactor and produce a uniform contact with the starting raw material in the form of CO gas or  $\text{CO}_2$  gas.

[0028] As described above, it is desirable when an appropriate amount of oxygen coexists with the C source from the standpoint

of acceleration of the reaction. When the reactor is a closed system, in general, air remains in the container with the raw material at the time of supplying the raw material to the reactor. It is not necessary to remove oxygen in the amount included in the air from the container. However, the reaction does not necessarily fail to progress only because oxygen is not included at all. When oxygen is not included, the yield or the length of the mullite needle-like crystals with a rectangular cross-section is slightly lower compared to the case where an appropriate amount of oxygen is present.

[0029] In the case of compounds where the C source is in a gaseous phase or is capable of being converted to a gaseous phase at a high temperature, a method other than mixing with other raw materials can be applied. For example, the above-mentioned compound located in a place other than in the sealed container, and the gas generated as a result of the thermal decomposition of the above-mentioned compound is used introduced to the container and brought into uniform contact with other raw materials and the reaction is carried out.

[0030] In the following, appropriate amounts of additives such as  $\text{AlF}_3$  and C used for the starting raw material are explained.

[0031] The appropriate amount of the above-mentioned additives is determined according to the weight ratio with the starting raw material. The weight of the starting raw material used for calculation of the additives is the weight without volatile components such as flammable materials, adsorbed water, and water

of crystallization adsorbed on the starting raw material.

[0032] When the amount of  $\text{AlF}_3$  included in the mixture comprising  $\text{AlF}_3$  and the starting raw material is 5 wt% or less, development of mullite needle-like crystals is not adequate, and the dispersibility of the reaction product is not adequate; on the other hand, when the above-mentioned amount used exceeds 70 wt%, good crystal growth and dispersibility can be achieved, but the proportion of fluorine gas generated is high and the effect on the working environment is not desirable.

[0033] When the amount of C added to 100 parts by weight of the mixture of  $\text{AlF}_3$  and starting raw material is less than 5 parts by weight, a mullite needle-like crystals cannot be produced unless the amount of  $\text{AlF}_3$  used is increased, and even when production is possible with a high proportion of  $\text{AlF}_3$ , the dispersibility of the reaction product is poor; furthermore, when the amount used exceeds 50 parts by weight, the volume of the sealed container occupied by the C is increased and the ratio of the other raw material is reduced, and as a result, productivity is reduced.

[0034] In this case, the amount of C in the material that includes C is determined by the amount of C component.

[0035] Test Examples A1~A27

In the following, test examples A1~A27 of application example A of the present invention are explained in further detail.

Homogeneous mixing of the starting raw materials containing the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sources was done at various ratios, and the  $\text{AlF}_3$

and C sources were added at the various mixing ratios shown in Tables I and II below. Each of the above mixtures was placed in a covered crucible made of alumina, and heated for 2 hours in an electric furnace at temperatures of 1200°C, 1300°C, or 1400°C, and the cover of the crucible was subsequently removed and natural cooling was done in the furnace to produce the various reaction products.

[0036] Properties of each reaction product, namely, dispersibility, formation state, type of mineral produced based on X-ray examination [X-ray exam], are shown in Tables I and II below.

[0037]

[Table I]

	Mixing ratio			Properties of the reaction product								
	Amount of AlF <sub>3</sub> (wt%)	Amount of C (parts by weight)	Ratio of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> to SiO <sub>2</sub>	Disp.	State	X-ray test	Disp.	State	X-ray test	Disp.	State	X-ray test
C mp Ex A1	0	0	51/49	x	x		x	x		x	x	
C mp Ex A2	0	5	51/49	x	Δ		x	x		x	x	
C mp Ex A3	0	10	51/49	x	Δ		x	x		x	x	
Comp Ex A4	0	20	51/49	x	Δ		x	x		x	x	
Comp Ex A5	0	30	51/49	x	Δ		x	x		x	x	
Comp Ex A6	0	40	51/49	Δ	Δ	MQ	Δ	x		x	x	
Comp Ex A7	0	50	51/49	Δ	Δ	MQ	Δ	x		x	x	
Comp Ex A8	5	0	52/48	x	x		x	x		x	x	
T st Ex A1	5	5	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	x	Δ	MC
T st Ex A2	5	10	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	x	Δ	MCG
T st Ex A3	5	20	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	x	Δ	MCG
T st Ex A4	5	30	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	Δ	Δ	MCG
T st Ex A5	5	40	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	O	Δ	MCG
Test Ex A6	5	50	52/48	O	Δ	CMQ	O	Δ	CMQ	O	Δ	MCG

Comp Ex A9	10	0	54/46	x	x	CMQ	x	CMQ	x	x	
Test Ex A7	10	5	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	x	Δ	MC
T st Ex A8	10	10	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	x	Δ	MC
Test Ex A9	10	20	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	Δ	Δ	MG
Test Ex A10	10	30	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	O	Δ	MG
Test Ex A11	10	40	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	O	Δ	MG
T st Ex A12	10	50	54/46	O	Δ	CMQ	Δ	CMQ	O	Δ	MG

Trans. notes: Comp Ex = Comparative Example Disp.= Dispersibility State = Formation state

[Table II]

[0038]

	Mixing ratio			Properties of the reaction product								
	Amount of AlF <sub>3</sub> (wt%)	Amount of C (parts by weight)	Ratio of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> to SiO <sub>2</sub>	Disp.	State	X-ray test	Disp.	State	X-ray test	Disp.	State	X-ray test
Comp Ex A10	20	0	58/42	x	x		x	Δ	CM	x	Δ	MG
T st Ex A13	20	5	58/42	○	○	CMQ	Δ	○	CMQ	x	○	MG
T st Ex A14	20	10	58/42	○	○	CMQ	○	○	CMQ	x	○	MG
T st Ex A15	20	20	58/42	○	○	CMQ	○	○	CMQ	Δ	○	MG
T st Ex A16	20	30	58/42	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
T st Ex A17	20	40	58/42	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
Test Ex A18	20	50	58/42	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
Comp Ex A11	30	0	63/37	x	○	CMQ	x	○	CM	x	○	MG
T st Ex A19	30	5	63/37	○	○	CMQ	Δ	○	CMQ	Δ	○	MG
T st Ex A20	30	10	63/37	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
T st Ex A21	30	20	63/37	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
Test Ex A22	30	30	63/37	○	○	CMQ	○	○	CMQ	○	○	MG
Test Ex A23	30	50	63/37	○	○	MG	○	○	MG	○	○	MG
Test Ex A24	30	50	63/37	○	○	MG	○	○	MG	○	○	MG
T st Ex A25	50	60	72/28	○	○	MG	○	○	MG	○	○	MG
Test Ex A26	60	60	77/23	○	○	MG	○	○	MG	○	○	MG
Test Ex A27	70	60	82/18	○	○	MAG	○	○	MAG	○	○	MAG

Trans. notes: Comp Ex = Comparative Example    Disp.= Dispersibility    State = Formation state

In this case, for the starting raw materials, kaolin powder, carbon black or C were used, and a reagent powder was used for  $\text{AlF}_3$ . Furthermore, the assay of the kaolin powder is as shown in Table III.

[0039]

**Table III**

Component	Wt%
$\text{SiO}_2$	41.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	42.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.34
CaO	0.80
MgO	0.44
$\text{K}_2\text{O}$	0.56
$\text{Na}_2\text{O}$	0.47
Ig. loss	11.7

In Tables I and II, the mixing ratio of  $\text{AlF}_3$  is shown in terms of wt% of the  $\text{AlF}_3$  included for 100 wt% of the mixture of kaolin and  $\text{AlF}_3$  with the exception of ignition loss (Ig. loss) for kaolin, and the mixing ratio of C is the parts by weight of the ratio for 100 parts by weight of the mixture of kaolin and  $\text{AlF}_3$ .

[0040] Furthermore, properties of the reaction product, dispersibility, and formation state are shown below. The codes used for evaluation, O [circle] ,  $\Delta$  [triangle], and x correspond to the evaluations in Table IV, and codes that show the type of



the reaction product minerals based on the X-ray test correspond to codes, M, C, Q, G and A shown in Table V.

[0041]

[Table IV]

Code	Dispersibility	Formation state of mullit needle-like crystals (ratio)
○ [circle]	Dispersing made easy by hand	Acicular crystal > granule
△ [triangle]	Dispersing made easy by machine	Acicular crystal = granule
x	Solid, dispersing not possible	Acicular crystal < granule

[0042]

[Table V]

Code	Name of reaction product mineral
M	mullite (mullite)
C	cristobalite (cristobalite)
Q	quartz (quartz)
G	glass (glass)
A	corundum (corundum)

Furthermore, a sample without  $\text{AlF}_3$  and C is shown as Comparative example A1, samples without  $\text{AlF}_3$  alone are shown as Comparative Examples A2~A7, and samples without C alone are shown as Comparative Examples A8~A11 in Tables I and II, and properties of each reaction product are also listed.

[0043] As shown in Tables I and II, in the case of Comparative Examples A8~A11 where  $\text{AlF}_3$  alone is included, formation of mullite needle-like crystals is not observed at all when the addition ratio is 10 wt% or below, and formation of mullite needle-like crystals is observed only when the addition ratio exceeds 200 wt% at a baking temperature above  $1300^\circ\text{C}$ , but dispersibility of the reaction product is very poor.

[0044] Furthermore, in the case of Comparative Examples A2~A7 where C alone is included, when the addition ratio exceeds 40 parts by weight and the baking temperature is below  $1200^\circ\text{C}$ , formation of the mullite needle-like crystals can be observed, but the amount produced is very small.

[0045] In the case of Comparative Example A [sic] where neither  $\text{AlF}_3$  or C is included, formation of mullite needle-like crystals is not observed at all at temperatures in the range of  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ . As shown by the results obtained above, when  $\text{AlF}_3$  and C are not included in the starting raw material, or  $\text{AlF}_3$  or C is added separately [sic], formation of mullite needle-like crystals is hardly observed, and even when production is observed, the dispersibility is not adequate.

[0046] On the other hand, in the case of Test Examples A1~A27 where the amount of  $\text{AlF}_3$  for kaolin is in the range of 5~70 wt%, and the amount of C is in the range of 5~50 parts by weight for 100 wt% of the mixture comprising kaolin and  $\text{AlF}_3$ , mullite needle-like crystals with a square-shaped cross-section can be

produced in all cases, and excellent dispersibility was achieved; furthermore, mullite needle-like crystals with a rectangular cross-section having a length/thickness ratio of approximately 10~20 were observed in all of these reaction products.

[0047] Especially, in the case of Test Examples A13~A27, a high proportion of mullite needle-like crystals was produced even at a relatively low baking temperature of 1200°C, and excellent dispersibility where dispersing was achieved upon application of only a slight pressure for most of the reaction product, and for the portion where dispersing was not possible under a slight pressure, dispersing was easily achieved when a rotating impeller etc. was used under water.

[0048] Granules that appeared to be based on the SiO<sub>2</sub> source such as cristobalite, quartz, and glass were observed in many reaction products. Fig. 2 shows an electron microscope photograph of the above-mentioned reaction product, and a well-dispersed state of the mullite needle-like crystals and granules is shown therein. Furthermore, Fig. 1 is a drawing based on an electron microscope photograph.

[0049] When the above-mentioned granules are dispersed in a liquid medium such as water, separation from the mullite needle-like crystals can be achieved easily since the rates of sedimentation are different. In this case, as long as even a small amount of mullite needle-like crystals exists, those indicated by a triangle and circle are within the range of the present invention, but the amount of the mullite needle-like

crystals produced is insignificant, and unique properties were difficult to observed; thus, those cases are shown as Comparative Examples from the standpoint of convenience.

[0050]      Application Example B

In the following, Application Example B based on the second invention of the present application is explained. Application example B is a mullite porous material containing mullite needle-like crystals with a square-shaped cross-section. The above-mentioned mullite porous material mainly comprises a mixture of many mullite needle-like crystals (with square-shaped cross-sections) and has a light weight and low ventilation resistance.

[0051]      A method of producing the above-mentioned mullite porous material is explained below. In the present invention, clay means a variety of different types of clay minerals mainly comprising  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ .

[0052]      The above-mentioned clay minerals undergo a chemical reaction upon baking, and produce mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). In general, the above-mentioned clay minerals have associated water of crystallization. When calcination is performed at an appropriate temperature, the material undergoes dehydration and becomes an anhydride.

[0053]      As a rule, the mixing ratio in the present invention is calculated assuming that water of crystallization is included, but needless to say, it applies to the anhydride as well. When an anhydride is used, the mixing ratio is determined by

estimating the case where water of crystallization is removed from the clay containing water of crystallization.

[0054] In general, when clay containing water of crystallization is used, the yield of mullite needle-like crystals is greater than is the case when an anhydride is used. Furthermore, when clay containing water of crystallization is used, the length of the crystal is likely to increase compared to the case when a clay without water of crystallization is used.

[0055] Furthermore, based on the yield of mullite needle-like crystals, among the various types of clay minerals, kaolinite is especially desirable.

[0056] For different types of clay minerals that can be used in the present invention, halosite, decite, ball clay, china clay, filler clay, flint clay, soft clay, shale clay, wood clay, "frog-eye" clay, hydrothermal clay, etc. can be mentioned. In some cases, clay containing a relatively high proportion of metal oxides other than  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  such as bentonite can be used as well.

[0057] In this case, it is not necessary to pulverize the clay at the time of use since the crystals of the clay are very fine.

[0058] Carbon means substances represented by the chemical symbol C and substances capable of easily forming C. For the above-mentioned carbons, for example, carbon black, vitreous carbon, activated carbon, natural graphite, synthetic graphite, carbon fiber, pyrolytic carbon, and impermeable carbon can be mentioned for the former, and synthetic resins such as phenolic

resins, furan resins, and acrylic resins can be mentioned for the latter.

[0059] Among the carbons listed above, graphite is an especially desirable substance. When a graphite is used, an obvious development of the mullite needle-like crystals can be observed, and the yield of the mullite needle-like crystals is high. In general, the carbon is used in the form of a powder. From the standpoint of reactivity, it is desirable when the size of the powder particles is small, but from the standpoint of molding properties, a powder with particles that are too small is not desirable. In general, a powder having a particle diameter in the range of 0.5~50  $\mu\text{m}$  is used. Carbon promotes formation and development of mullite needle-like crystals and disperses excess  $\text{SiO}_2$  and reduces and finally vaporizes and evaporates that substance.

[0060] As explained above, [the above substance] exists in the molded item in the form of a fine block structure consisting of excess  $\text{SiO}_2$  or a vitreous body mainly comprising  $\text{SiO}_2$  formed during the course of the baking process.

[0061] Therefore, as a result of the carbon, the voids of the mullite needle-like crystal body produced are not filled with  $\text{SiO}_2$  or a material mainly comprising  $\text{SiO}_2$  at high density. And many uniform through holes are produced. And appropriate voids formed in the baked body become passages used for evaporation of the above-mentioned  $\text{SiO}_2$  component at the final baking stage.

[0062]  $\text{AlF}_3$  becomes a supply source, along with the clay, of

the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  component required for production of mullite porous material, and at the same time, reduces the mullite porous material formation temperature.

[0063] The material is pulverized as finely as possible at the time of use.

[0064] As explained above, the specified raw materials are mixed at the specified mixing ratio to produce a mixture, molding is performed for the mixture, and baking is further carried out for the rectangular cross-section produced in the present invention. In this case, it is desirable when the above-mentioned baking is done in a container with an adequate seal. In this case, a container with an adequate seal means a sealed container in which  $\text{SiO}_2$  component evaporated as a result of reduction with carbon at the time of baking and can be removed from the container.

[0065] The atmosphere inside the container at the time of baking is not especially limited. For example, a non-oxidizing atmosphere can be used, or a small amount of oxygen can be included. In the case when an oxygen is included, a part of the carbon inside the container is oxidized and removed, but a portion of the carbon remaining in the container at least until the end of the baking process can be tolerated. In specific terms, when a crucible with a lid is used, the state of the above-mentioned container can be easily achieved when the lid is put in place or the lid is slightly opened.

[0066] After baking, a molded item comprising a mix of mullite

needle-like crystals, amorphous mullite body, vitreous body, and carbon dispersed in the voids of the above-mentioned mullite needle-like crystals, carbon, etc. is left in the container.

[0067] Heating is performed for the above-mentioned molded item in air or an oxygen-containing atmosphere and removal of the residual carbon is achieved by means of oxidation. The porous body is mainly a structure comprising mixture mullite needle-like crystals and a small amount of an amorphous mullite body or vitreous body existing among the crystals, and a further treatment can be carried out with a hydrofluoric acid solution and the purity of the mullite can be increased.

[0068] The heat treatment temperature used is a temperature capable of oxidizing and removing the residual carbon and is not especially limited. In general, a temperature of approximately 800°C is used. In specific terms, for example, the lid is removed from the container used for baking as the specified temperature is retained, and the container is left open.

[0069] Molding is performed by a conventional method. For example, a small amount of water or organic solvent, or a solution containing a further binder is added to the raw material mixture, and molding is done by means of press molding or extrusion molding. When a binder is used, a binder that does not interfere with formation of the mullite needle-like crystals is used. For examples of the above-mentioned binder, many different types of organic synthetic resins, natural adhesives, colloidal silica, colloidal alumina, colloidal zirconia, etc. can be



mentioned.

[0070] The reason the mixing ratio of the  $\text{AlF}_3$  is in the range of 5~50% in the material containing  $\text{AlF}_3$  and clay used in the present invention is because formation of the mullite from clay cannot be achieved at the temperature used and an adequate acicular ratio for the material cannot be achieved when less than 5% of the above-mentioned component is used.

[0071] Furthermore, when the mixing ratio of the  $\text{AlF}_3$  exceeds 50%, molding is difficult.

[0072] The reason that 5~100 parts of carbon is added for 100 parts of the sum of  $\text{AlF}_3$  and clay is that when less than 5 parts is used, dispersing of an amorphous vitreous body or mullite body in the voids of the mullite porous material cannot be achieved, and the acicular ratio of the mullite cannot be promoted.

[0073] On the other hand, molding is not possible when an amount that exceeds 100 parts is used.

[0074] It is desirable when a baking temperature in the range of 1000~1700°C is used. When the temperature is below 1000°C, formation of mullite needle-like crystals is less likely to be achieved. On the other hand, when the temperature exceeds 1600°C, in addition to mullite needle-like crystals, formation of  $\beta\text{-SiC}$  is observed; furthermore, a portion of the mullite needle-like crystals produced become fused and the bulk specific gravity is likely to increase. Especially, when a temperature above 1700°C is used, decomposition of the mullite needle-like crystals

is increased; thus, it is not desirable.

[0075] It is especially desirable when the baking temperature is in the range of 1200~1500°C. A significantly high growth of the mullite needle-like crystals is observed in the above-mentioned temperature range and the yield is high as well.

[0076] Test Example B

In order to further explained the present invention in specific terms, test examples are used.

[0077] Mixing was performed for a kaolin powder imported from New Zealand,  $\text{AlF}_3$  powder, and graphite powder at various mixing ratios. For the above-mentioned mixtures produced, a 3% solution of polyvinyl alcohol was added and thorough mixing was performed and press molding was done under a pressure of 200  $\text{Kg/cm}^2$  to produce a sheet-like material with a thickness of 5 mm.

[0078] In the production, the mixing ratio of  $\text{AlF}_3$  included in the mixture comprising kaolin and  $\text{AlF}_3$  was changed to 5%, 10%, 30%, and 50% for 100 parts of the above-mentioned mixture comprising kaolin and  $\text{AlF}_3$ , 5 parts, 10 parts, 30 parts, 50 parts and 100 parts each of graphite powder were mixed.

[0079] Each molded item was arranged inside an alumina crucible with a cover, and baking was done in an electric furnace at three different temperatures: 1300°C, 1400°C and 1500°C, for 2 hours. Subsequently, the cover of the crucible was removed, heating was performed at a temperature of 800°C for 2 hours, an oxidation treatment was performed for the residual graphite and

production of mullite porous body was achieved.

[0080] Meanwhile, for Comparative Examples, the mixing ratio of the  $\text{AlF}_3$  for the mixture comprising kaolin and  $\text{AlF}_3$  was changed to 0%, 3%, 10%, 30%, and 50% and the mixing ratio of the graphite powder was changed to 0 parts, 3 parts, 5 parts, 10 parts, 30 parts, and 100 parts for 100 parts of the mixture comprising kaolin and  $\text{AlF}_3$ , and molding was performed as in the case of the Test Examples above and baking was done at each of the above-mentioned temperatures.

[0081] For the mullite porous bodies produced above, measurement was performed for the yield of the mullite needle-like crystals, porosity %, bulk specific gravity, and yield %. The measured results, along with the mixing ratio of the raw materials, are shown in Table VI~Table XII below.

[0082]

**Table VI**

	$\text{AlF}_3$ wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystal	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contracti on factor %
Comp Ex B1	0	0	x	2.12	21	20.6
Comp Ex B2	0	3	x	2.00	25	17.0
Comp Ex B3	0	5	x	1.92	29	15.0
Comp Ex B4	0	10	x	1.74	36	10.8
Comp Ex B5	0	30	$\Delta$	1.26	52	7.8
Comp Ex B6	0	50	$\Delta$	1.19	55	9.3

Comp Ex B7	0	100	$\Delta$	0.94	63	2.2
Comp Ex B8	3	0	x	1.76	43	7.6
Comp Ex B9	3	3	x	1.66	44	6.6
Comp Ex B10	3	5	x	1.61	45	6.0
Comp Ex B11	3	10	x	1.49	48	5.0
Comp Ex B12	3	30	x	1.22	54	3.8
Comp Ex B13	3	50	x	1.16	56	4.3
Comp Ex B14	3	100	x	0.99	60	1.6
Comp Ex B15	5	0	x	1.50	48	4.0
Comp Ex B16	5	3	O	1.44	49	3.9
Test Ex B1	5	5	⊙	1.40	50	3.8
Test Ex B2	5	10	⊙	1.35	51	3.5
Test Ex B3	5	30	⊙	1.18	56	3.5
Test Ex B4	5	50	⊙	1.15	58	3.6
Test Ex B5	5	100	⊙	1.00	62	1.0

[0083]

Table VII

	AlF <sub>3</sub> wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contractio n factor %
Comp Ex B17	10	0	Δ	1.20	55	2.2
Comp Ex B18	10	3	○	1.19	55	2.2
Test Ex B6	10	5	⊙	1.18	56	2.2
Test Ex B7	10	10	⊙	1.16	56	2.2
Test Ex B8	10	30	⊙	1.10	59	2.0
Test Ex B9	10	50	⊙	1.10	59	1.8
Test Ex B10	10	100	⊙	1.01	61	0
Comp Ex B19	30	0	○	0.90	67	6.7
Comp Ex B20	30	3	○	0.84	68	4.2
Test Ex B11	30	5	⊙	0.81	70	2.6
Test Ex B12	30	10	⊙	0.75	72	0.6
Test Ex B13	30	30	⊙	0.67	78	-1.8
Test Ex B14	30	50	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex B15	30	100	⊙	0.84	68	-3.0
Comp Ex B21	50	0	○	0.65	84	0
Comp Ex B22	50	3	○	0.63	86	-1.0
Test Ex B16	50	5	⊙	0.61	87	-1.5
Test Ex B17	50	10	⊙	0.60	88	-1.9
Test Ex B18	50	30	⊙	0.59	91	-2.5
Test Ex B19	50	50	⊙	0.60	89	-2.7
Test Ex B20	50	100	⊙	0.63	85	-3.5

[0084]

Table VIII

AlF <sub>3</sub> wt%	C wt. ratio	1400°C			
		Yi l d f	Bulk Sp.	Porosity %	Contracti

			acicular crystals	Gravity		on factor %
Comp Ex B23	0	0	x	2.55	2	22.1
Comp Ex B24	0	3	x	2.30	13	19.0
Comp Ex B25	0	5	x	2.12	19	17.0
Comp Ex B26	0	10	x	1.77	30	12.8
Comp Ex B27	0	30	Δ	1.35	48	7.8
Comp Ex B28	0	50	○	1.29	50	6.4
Comp Ex B29	0	100	○	1.15	54	0.6
Comp Ex B30	3	0	x	1.90	38	16.5
Comp Ex B31	3	3	x	1.78	41	13.9
Comp Ex B32	3	5	x	1.66	42	12.5
Comp Ex B33	3	10	Δ	1.49	45	9.7
Comp Ex B34	3	30	○	1.28	52	6.4
Comp Ex B35	3	50	○	1.23	54	5.0
Comp Ex B36	3	100	○	1.10	59	0.4
Comp Ex B37	5	0	x	1.68	41	13.9
Comp Ex B38	5	3	○	1.53	44	11.5
Test Ex B21	5	5	⊙	1.47	45	10.0
Test Ex B22	5	10	⊙	1.36	48	8.3
Test Ex B23	5	30	⊙	1.23	54	5.6
Test Ex B24	5	50	⊙	1.18	56	4.3
Test Ex B25	5	100	⊙	1.07	59	0.3

[0085]

Table IX

	AlF <sub>3</sub> wt%	C wt. ratio	1400°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contracti on factor %
Comp Ex B39	10	0	Δ	1.46	47	10.2
Comp Ex B40	10	3	○	1.38	49	8.7
Test Ex B26	10	5	⊙	1.34	50	8.0
Test Ex B27	10	10	⊙	1.24	53	6.6
Test Ex B28	10	30	⊙	1.10	59	3.9
Test Ex B29	10	50	⊙	1.09	59	2.5
Test Ex B30	10	100	⊙	1.00	62	0.1
Comp Ex B41	30	0	○	1.02	62	4.0
Comp Ex B42	30	3	○	0.94	64	3.2
Test Ex B31	30	5	⊙	0.90	66	2.5
Test Ex B32	30	10	⊙	0.82	69	1.2
Test Ex B33	30	30	⊙	0.73	74	-1.8
Test Ex B34	30	50	⊙	0.79	70	-3.0
Test Ex B35	30	100	⊙	0.80	71	-1.0
Comp Ex B43	50	0	○	0.70	80	0
Comp Ex B44	50	3	○	0.67	81	-0.7
Test Ex B36	50	5	⊙	0.66	82	-1.4
Test Ex B37	50	10	⊙	0.64	84	-2.3
Test Ex B38	50	30	⊙	0.63	86	-3.2
Test Ex B39	50	50	⊙	0.66	83	-3.8
Test Ex B40	50	100	⊙	0.66	82	-2.5

[0086]

Table X

	AlF <sub>3</sub> wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contracti on factor %
Comp Ex B45	0	0	Δ	2.53	4	30.0
Comp Ex B46	0	3	Δ	2.25	12	26.4
Comp Ex B47	0	5	Δ	2.10	21	23.8
Comp Ex B48	0	10	Δ	1.77	33	19.0
Comp Ex B49	0	30	Δ	1.38	47	11.5
Comp Ex B50	0	50	○	1.34	48	8.8
Comp Ex B51	0	100	○	1.11	56	1.3
Comp Ex B52	3	0	Δ	2.50	6	29.0
Comp Ex B53	3	3	Δ	2.13	20	24.4
Comp Ex B54	3	5	Δ	1.98	26	22.0
Comp Ex B55	3	10	Δ	1.60	38	17.0
Comp Ex B56	3	30	○	1.31	51	9.6
Comp Ex B57	3	50	○	1.28	51	7.7
Comp Ex B58	3	100	○	1.19	58	1.0
Comp Ex B59	5	0	Δ	2.47	8	28.0
Comp Ex B60	5	3	○	2.00	25	24.0
Test Ex B41	5	5	⊙	1.80	30	21.1
Test Ex B42	5	10	⊙	1.49	41	15.7
Test Ex B43	5	30	⊙	1.26	54	8.4
Test Ex B44	5	50	⊙	1.23	53	5.5
Test Ex B45	5	100	⊙	1.07	59	-0.3



[0087]

Table XI

	AlF <sub>3</sub> wt%	C wt. ratio	1500°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contracti on factor %
Comp Ex B61	10	0	Δ	2.39	11	29.5
Comp Ex B62	10	3	○	1.65	36	22.6
Test Ex B46	10	5	⊙	1.50	45	20.0
Test Ex B47	10	10	⊙	1.25	53	14.0
Test Ex B48	10	30	⊙	1.10	59	5.3
Test Ex B49	10	50	⊙	1.10	58	2.7
Test Ex B50	10	100	⊙	1.02	61	0.2
Comp Ex B63	30	0	○	1.00	63	4.3
Comp Ex B64	30	3	○	0.91	66	3.0
Test Ex B51	30	5	⊙	0.87	68	2.1
Test Ex B52	30	10	⊙	0.82	71	0.7
Test Ex B53	30	30	⊙	0.79	75	-1.8
Test Ex B54	30	50	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex B55	30	100	⊙	0.79	71	-0.5
Comp Ex B65	50	0	○	0.72	81	0.5
Comp Ex B66	50	3	○	0.66	82	0
Test Ex B56	50	5	⊙	0.65	83	0
Test Ex B57	50	10	⊙	0.63	85	-0.1
Test Ex B58	50	30	⊙	0.59	89	-2.2
Test Ex B59	50	50	⊙	0.61	86	-2.8
Test Ex B60	50	100	⊙	0.67	82	-1.4

[0088]

Table XII

	Baking Temp. °C	Yield of Acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contraction factor %
Comp Ex B67	900	x	0.94	63	-1.1
Test Ex B61	1000	⊙	0.85	67	-2.2
Test Ex B62	1100	⊙	0.81	70	-2.4
Test Ex B63	1200	⊙	0.79	70	-2.0
Test Ex B64	1300	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex B65	1400	⊙	0.79	70	-3.0
Test Ex B66	1500	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex B67	1600	⊙	0.82	70	-2.0
Test Ex B68	1700	⊙	0.87	66	-1.1

Translators notes: Comp Ex = Comparative Example

Tables VI and VII, Tables VIII and IX, and Tables X and XI, correspond to baking temperatures of 1300°C, 1400°C, and 1500°C, respectively. Furthermore, the assay values of the kaolin powder imported from New Zealand used for the test are shown in Table XIII.

[0089]

Table XIII

Component	Wt%
SiO <sub>2</sub>	49.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22
TiO <sub>2</sub>	0.06
CaO	0.02
MgO	0.03
K <sub>2</sub> O	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.07
lg. loss	14.1

In each Table, the shrinkage factor % is the ratio of the difference in size before versus after baking compared to the size before baking. A positive number represents shrinkage as a result of baking, and a negative number represents expansion as a result of baking.

[0090] The results of the yield of the mullite needle-like crystals observed is graded in four categories and are indicated by x, Δ [triangle], O [circle], and ◎ [double circle]. The yield of the mullite needle-like crystals increases in the order of Δ [triangle] < O [circle] < ◎ [double circle] < and x, which represents the case where formation of mullite porous material is not observed at all.

[0091] [Triangle] Δ and [circle] O represent groups where formation of mullite porous materials are observed, but the ratio

is low and is outside the range of the present invention, and double circle represents the group where a high yield of mullite needle-like crystals is achieved, and is inside the range of the present invention.

[0092] In Comparative Examples B1~16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23~38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45~60, 61, 62, 63, 64, 65, and 66 of Tables VI~Table XII, the mixing ratio of  $\text{AlF}_3$  is in the range of 0~3% or the mixing ratio of graphite is in the range of 0~3 parts in all cases, and either mullite needle-like crystals are not produced at all, or when produced, the yield is not adequate.

Furthermore, the porosity is low and the shrinkage factor is high in all cases for the Comparative Examples.

[0093] In this case, those indicated by a  $\Delta$  [triangle] and  $\bigcirc$  [circle] are within the range of the present invention, but as explained above, the amount of mullite needle-like crystals produced is insignificant, and unique properties were difficult to observe; thus, those cases are shown as Comparative Examples from the standpoint of convenience; on the other hand, the mixing ratio of  $\text{AlF}_3$  is in the range of 5~50% and the mixing ratio of the graphite is in the range of 5~100 parts in all cases for the Application Examples, and as shown by the  $\odot$  [double circles], the acicular ratio is very good, and the yield of the mullite needle-like crystals is sufficiently high. At the same time, the porosity is sufficiently high in most cases, and the shrinkage factor is low. Furthermore, the length of the mullite needle-like crystals is relatively high when the above-mentioned

condition is used.

[0094] In the following, the baking temperature is explained with test examples.

[0095] Among the mixing ratios shown in Tables VI~XI, the baking temperature was changed from 900°C to 1700°C at intervals of 100°C for the case where the mixing ratio of  $\text{AlF}_3$  is 30% and mixing ratio of graphite is 50% [sic].

[0096] The results obtained are shown in Table XII and Fig. 3 below.

[0097] In Table XII, the baking temperature used in Comparative Example B67 was a low 900°C; thus, formation of mullite needle-like crystals was not observed in the molded item.

[0098] On the other hand, an adequate formation of mullite needle-like crystals was observed in Test Examples B61~68, and the crystals were relatively long. Furthermore, the porosity was sufficiently high and the shrinkage factor was reasonably low.

[0099]

[Effect of the invention] The invention of the present application is a mullite needle-like crystals with a rectangular cross-section, and the second invention is a mullite needle-like crystals with a square-shaped cross-section; thus, when the above-mentioned materials are added to a base material as a reinforcement material and/or for the purpose of increasing the abrasion resistance, a qualitative and/or quantitative effect can be achieved since the length of the periphery in relation to the

cross-section area of the fiber is high in comparison to the case where mullite needle-like crystals having the circular cross section of prior art are used.

[Brief description of figures]

[Fig. 1] A drawing from an electron microscope photograph of the mullite needle-like crystals of the present invention.

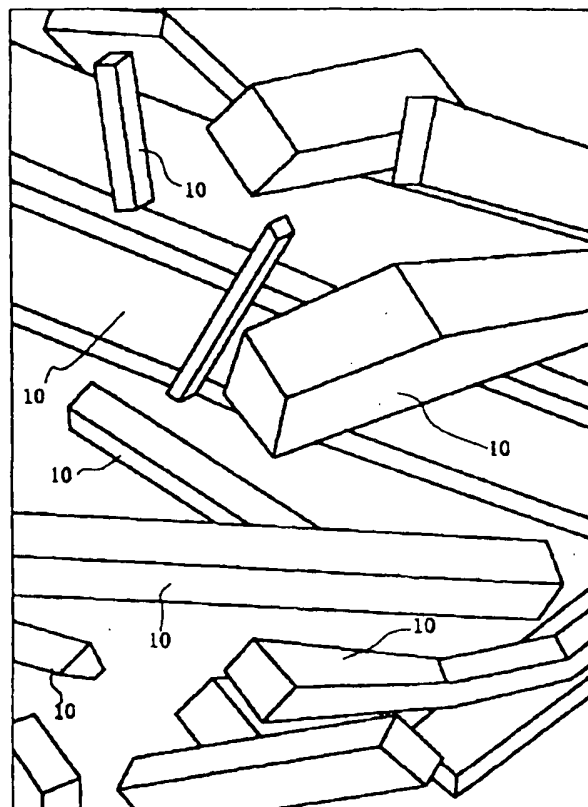
[Fig. 2] An electron microscope photograph of the crystalline structure of the mullite needle-like crystals of the present invention.

[Fig. 3] A graph that shows the relationship between the baking temperature and bulk specific gravity in test example B.

[Explanation of codes]

10: mullite needle-like crystals

[Fig. 1]

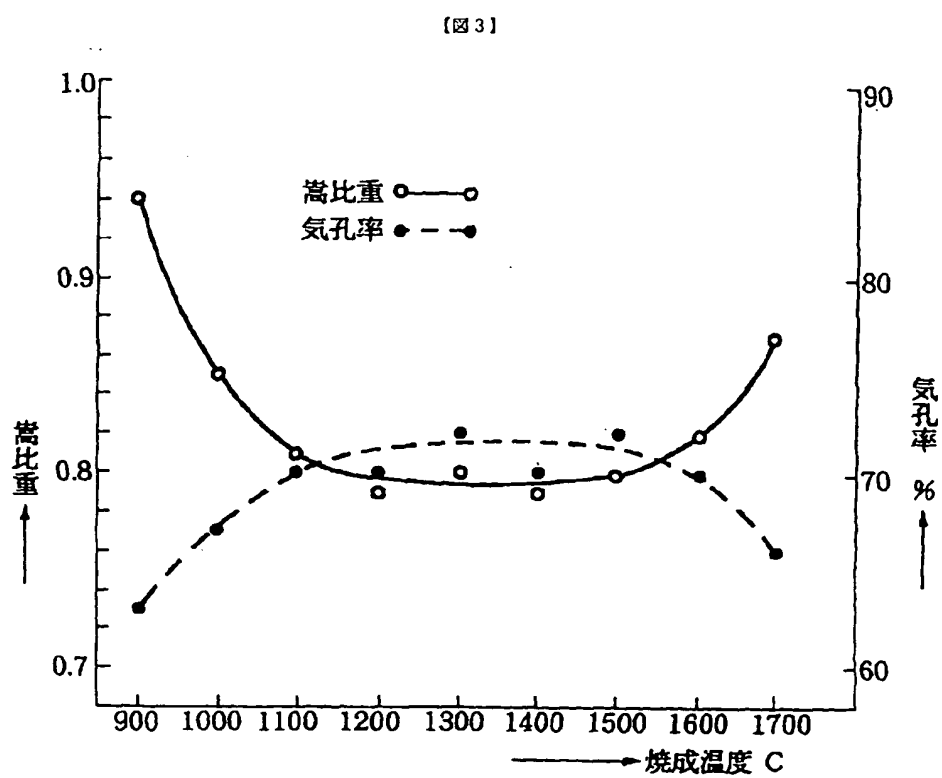


[Fig. 2]



50  $\mu$ m

[Fig. 3]





Key:

open circles - Bulk specific gravity  
solid circles - porosity

Left vertical axis - Bulk specific gravity

Right vertical axis - Porosity

Horizontal axis - Baking temperature C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-58618

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/26		6750-4G		
C 0 4 B 14/38		Z 2102-4G		
38/00	3 0 3	Z 7202-4G		
C 0 8 K 3/34	KAH	7167-4 J		
7/10	K C J	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平3-252764

(22) 出願日 平成3年(1991)9月5日

(71) 出願人 000221236

東芝モノフラックス株式会社

東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重ビル

(72) 発明者 斎藤 正宣

東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(72) 発明者 寺田 浩之

東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

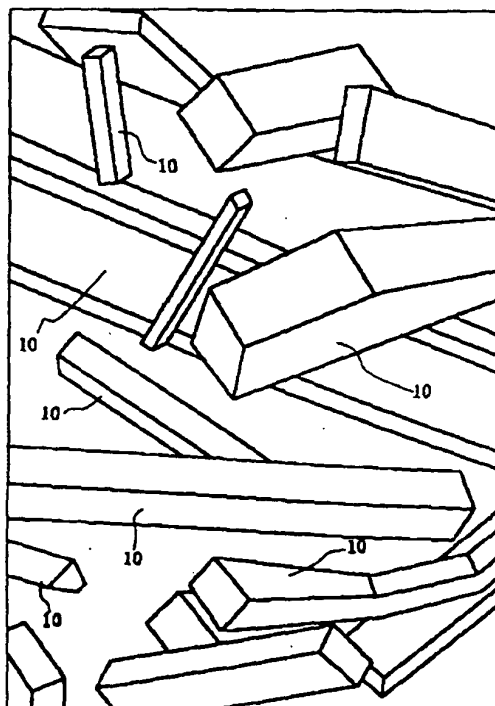
(74) 代理人 弁理士 田辺 徹

(54) 【発明の名称】 ムライト質針状結晶及びムライト多孔質体

(57) 【要約】

【目的】 強化材として良好なムライト質針状結晶及びムライト多孔質体を提供する。

【構成】 本願の第1発明は、断面が四角形であることを特徴とするムライト質針状結晶である。本願の第2発明は、断面が四角形であるムライト質針状結晶を含むことを特徴とするムライト多孔質体である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 断面が四角形であることを特徴とするムライト質針状結晶。

【請求項2】 断面が四角形であるムライト質針状結晶を含むことを特徴とするムライト多孔質体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】本発明はムライト質針状結晶及びムライト多孔質体に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック、金属、セラミックス、耐火物等の強化材や改良材としてムライト質針状結晶及びムライト多孔質体が利用できる。ムライト質針状結晶及びムライト多孔質体を加えることによって、母材の強度、比剛性、高温強度等の諸特性を改善したり、母材の諸特性を変化させたりするのである。また、ムライト多孔質体は濾過材、触媒担体、微生物担体、断熱材等の用途にも用いることができる。

【0003】さて、従来のムライト質で繊維状のものはムライト多結晶質繊維として知られている。この繊維の断面形状は円形状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】断面形状が円形状（又はそれに近い形状）のムライト質多結晶繊維を例えば強化材として用いた場合に、母材の諸特性を改善する効果に限界があったり、少量の添加では顕著な改善効果が得られないことがある。さらに、断面円形状のムライト質多結晶繊維によって得られる母材特性の改善効果とは定性的に異なる改善（質）効果を得たい場合もある。

【0005】この発明は、従来のものに比べて、例えば強化材としての効果及び、特に金属の磨耗に対する抵抗力を向上させる効果が大きいムライト質針状結晶を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願の第1発明は、断面が四角形であることを特徴とするムライト質針状結晶を要旨としている。

【0007】本願の第2発明は、断面が四角形であるムライト質針状結晶を含むことを特徴とするムライト多孔質体を要旨としている。

【0008】

【作用】断面形状が四角形であるため、強化材として優れた作用を有する。また、強化材として、断面円形状のムライト多結晶質繊維とは定性的に異なる作用を与える場合もある。

【0009】

【実施例】以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。図1は本発明のムライト質針状結晶を電子顕微鏡で観察したスケッチ図である。ムライト質針状結晶10の断面は四角形であり、ほとんど大部分を充める矩形状のもの

2

と少量の台形状のものに分類される。台形状のものの中には微量ではあるが、一辺が特に小さくて三角形のように見えるものもある。1つの結晶10において断面形状が一様でないこともある。ムライト質針状結晶10の大きさは、例えば長さが5～30 $\mu$ m、断面の長辺が1～4 $\mu$ m、断面の短辺が0.5～3 $\mu$ mである。

## 【0010】実施例A

以下、本願第1発明のムライト質針状結晶を製造するための方法を説明する。この方法は、SiO<sub>2</sub>源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源を均質に含む出発原料にAlF<sub>3</sub>を添加して焼成するムライト質針状結晶の製造方法において、出発原料及び5～70重量%のAlF<sub>3</sub>からなる混合物100重量部に対し、Cの添加量が5～50重量部となるようにC又はCを含む物質を均等に接触させた状態で焼成する方法である。

【0011】上記方法においては、AlF<sub>3</sub>は、比較的低い焼成温度でSiO<sub>2</sub>源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源からムライトを生成する反応を促進するが、この反応にC（炭素）が加わると、更に低い温度で結晶が生成され、未反応物が残っても分散の容易な断面四角形のムライト質針状結晶となる。しかし、上記反応の詳細は明らかでない。

【0012】この方法において、SiO<sub>2</sub>源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源を均質に含む出発原料とは、SiO<sub>2</sub>源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源を別々に含む物質を均質に混合した混合物、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を同時に含む物質、又はそれらを混合したものをいう。

【0013】出発原料の中にSiO<sub>2</sub>源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源以外に、目的とする断面四角形のムライト質針状結晶と高温で安定に共存し得るような物質、例えばZrO<sub>2</sub>（ジルコニア）、SiC（炭化けい素）等が含まれていてもさしつかえない。

【0014】一般に、合成されたムライト質針状結晶に含まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>の比率は、重量比で72/28である。

【0015】しかし、この方法においては、出発原料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>の重量比率は、72/28に限定されることはない。いずれの場合でも、所定量のAlF<sub>3</sub>とCを作用させることによって分散性の良いムライト質針状結晶を含んだ集合物が得られる。

【0016】すなわち、出発原料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が72重量%未満の場合、得られる断面四角形のムライト質針状結晶の集合物の中にSiO<sub>2</sub>がクリストバライトやトリジマイトやガラスとして混じるが、この集合物は、指で押す程度の力で容易に分散することができる。

【0017】同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が72重量%をこえる場合、得られる断面四角形のムライト質針状結晶の集合物の中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がコランダムとして混じるが、この集合物は、指で押す程度の力で容易に分散することができる。

【0018】そして、断面四角形のムライト質針状結晶

3

の集合物の中に混じったこれらの夾雑物は、適当な方法で分散後、適当な分離方法で容易に分離できる。

【0019】得られた断面矩形状のムライト質針状結晶は、必要に応じてふっ化水素酸液で洗浄してさらに純度を上げることが好ましい。

【0020】 $Al_2O_3$ 源としては、焼成時に $Al_2O_3$ になり得るように化合物であれば、どのような化合物であっても用いることができる。

【0021】例えば、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $AlCl_3$ 等の塩、 $Al(OCH_3)_3$ 等のアルコキシド、ペーマイト、アルミナゲル、アルミナゾル、γ-アルミナ等が用いられる。

【0022】 $SiO_2$ 源としては、焼成時に $SiO_2$ になり得る化合物であれば、どのような化合物であっても用いることができる。

【0023】例えば、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 等のアルコキシド、オルトけい酸化合物、シリカゲル、シリカゾル、ヒュームドシリカ等が用いられる。

【0024】 $SiO_2$ 源と $Al_2O_3$ 源が別々の場合は、これらをできるだけ均質に混合することが大切である。2つの原料がゾル状態の場合は、ゾルの状態で混合した後ゲル状態にする等の公知の手段の適用が好ましい。

【0025】 $SiO_2$ 源と $Al_2O_3$ 源を同時に含む物質としては、シリカーアルミナゲルや、カオリナイト、ハロイサイト、デッカイト等のアルミナーシリカ質粘土鉱物や、これらの粘土鉱物を含む粘土、例えばボールクレイ、チャイナクレイ、フィーラクレイ、フリントクレイ、ソフトクレイ、頁岩粘土、木節粘土、蛙目粘土、熱水性粘土等が用いられる。場合によっては、ベントナイト等のように $SiO_2$ と $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物を比較的多く含んだ粘土鉱物も用いられる。

【0026】又、C又はCを含む物質、すなわちC源としては、カーボンブラックや熱分解黒鉛等のCそのもの、ピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂等の炭化合物類や、でんぶん、もみがら、木材等の炭化合物類の加熱分解によってCを生じる化合物、COガス、 $CO_2$ ガス、及び尿素等の加熱によってCOガスや $CO_2$ ガスを生じる化合物が用いられる。

【0027】これらのC源は、一般に粉末状態で他の原料物質と混合して用いられる。この場合、C源の大きさは、カーボンブラックのような微粒子から直径5mm程度の大きさのものまで、広範囲の大きさで用いられる。小さな粒子は、反応容器内の酸素と反応してCOガス又は $CO_2$ ガスとして均等に出発原料に拡散して接触する。

【0028】このように、適量の酸素がC源と共存することは、むしろ反応を促進する上で好ましい状態である。反応容器が密閉式の場合、通常、原料を反応容器に

4

充填する際に容器の中に原料と共に空気が残存される。少なくともこの空気中に含まれる程度の酸素は、容器から排除する必要はない。しかし、酸素が全く存在しないからと言って反応が進まないわけではない。適量の酸素が存在する場合より、酸素が共存しない場合の方が断面矩形状のムライト質針状結晶の生成量や長さにおいてやや劣る程度である。

【0029】C源が高温で明らかにガス状態をとり得る化合物、又はガス状態に転換できる化合物の場合、他の原料物質との混合以外の方法を適用することができる。例えばこの方法は、上記化合物を密閉容器内の別の場所に配置し、この化合物の熱分解によって発生したガスを容器内に充填させて他の原料物質と均一に接触させて反応させる方法である。

【0030】次に、出発原料に対する $AlF_3$ やC等の添加物の適量について説明する。

【0031】これらの添加物の適量は、出発原料の重量に対する割合で決定される。添加物の計算に用いられる出発原料の重量は、出発原料に付随する可燃物や付着水や結晶水等の揮発分を除外した重量である。

【0032】 $AlF_3$ と出発原料からなる混合物中の $AlF_3$ の添加量が、5重量%未満であると、ムライト質針状結晶の発達が悪く、又、得られた反応物の分散性も悪い一方、70重量%を超えると、結晶発達も良く分散性も良いが、ふっ素ガスの発生も多くて作業環境にとって良くない。

【0033】 $AlF_3$ と出発原料の混合物100重量部に添加されるCの添加量が、5重量部未満であると、 $AlF_3$ の使用量を多くしないとムライト質針状結晶が得られず、たとえ多量の $AlF_3$ を使用して得られたとしても反応物の分散性が良くない一方、50重量部を超えると、密閉容器内におけるCの占める面積が大きくなって他の原料の占める割合が小さくなり、生産性を悪化させる。

【0034】なお、Cを含む物質のCの量は、そのC成分の量によって定まる。

#### 【0035】実験例A1～A27

以下、本発明の実施例Aの実験例A1～A27を詳細に説明する。含有比率を異ならせた $SiO_2$ 源と $Al_2O_3$ 源を均質に含む出発原料と、 $AlF_3$ と、Cを表1、2に示すように種々の配合で均質に混合した。これらの混合物を蓋付きのアルミナルツボに充填し、電気炉中で1200℃、1300℃、1400℃の各温度で2時間加熱した後、ルツボの蓋を開けて炉内放冷し、各種の反応物を得た。

【0036】各種反応物の特性、すなわち分散性、生成状態及びX線試験による生成物の種類は、それぞれ表1、2に示すようになった。

【0037】

【表1】

5

6

	配 合 量		反 応 物 の 特 性		
	AlF <sub>3</sub> 添加量 (重量%)	C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量とSiO <sub>2</sub> (重量部)の比率	1200℃-2Hr 分散 生成 X線 性 状態 試験	1300℃-2Hr 分散 生成 X線 性 状態 試験	1400℃-2Hr 分散 生成 X線 性 状態 試験
比較例A1	0	0 51/49	x x	x x	x x
比較例A2	0	5 51/49	x x	x x	x x
比較例A3	0	10 51/49	x x	x x	x x
比較例A4	0	20 51/49	x x	x x	x x
比較例A5	0	30 51/49	x x	x x	x x
比較例A6	0	40 51/49	△ x	M Q	x x
比較例A7	0	50 51/49	△ x	M Q	x x
比較例A8	5	0 52/48	x x	x x	x x
実験例A1	5	5 52/48	○ △	CHQ	△ M C
実験例A2	5	10 52/48	○ △	CHQ	△ MCG
実験例A3	5	20 52/48	○ △	CHQ	△ MCG
実験例A4	5	30 52/48	○ △	CHQ	△ MCG
実験例A5	5	40 52/48	○ △	CHQ	○ MCG
実験例A6	5	50 52/48	○ △	CHQ	○ MCG
比較例A9	10	0 54/46	x x	x x	x x
実験例A7	10	5 54/46	○ △	CHQ	△ M C
実験例A8	10	10 54/46	○ △	CHQ	△ M C
実験例A9	10	20 54/46	○ △	CHQ	△ M C
実験例A10	10	30 54/46	○ △	CHQ	△ M C
実験例A11	10	40 54/46	○ △	CHQ	○ M C
実験例A12	10	50 54/46	○ △	CHQ	○ M C

【0038】

【例2】

配 合 量				反 応 物 の 特 性					
	A l F <sub>3</sub> 添加量 (重量%)	C 添加量 (重量部)	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と S i O <sub>2</sub> の比率	1200℃-2 H r		1300℃-2 H r		1400℃-2 H r	
				分散 性	生成 状態 試験	分散 性	生成 状態 試験	分散 性	生成 状態 試験
比較例A10	20	0	58/42	×	×	×	△	×	△
実験例A13	20	5	58/42	○	○	△	○	×	○
実験例A14	20	10	58/42	○	○	○	○	×	○
実験例A15	20	20	58/42	○	○	○	○	△	○
実験例A16	20	30	58/42	○	○	○	○	○	○
実験例A17	20	40	58/42	○	○	○	○	○	○
実験例A18	20	50	58/42	○	○	○	○	○	○
比較例A11	30	0	63/37	×	○	×	○	×	○
実験例A19	30	5	63/37	○	○	△	○	△	○
実験例A20	30	10	63/37	○	○	○	○	○	○
実験例A21	30	20	63/37	○	○	○	○	○	○
実験例A22	30	30	63/37	○	○	○	○	○	○
実験例A23	30	50	63/37	○	○	○	○	○	○
実験例A24	30	50	63/37	○	○	○	○	○	○
実験例A25	50	60	72/28	○	○	○	○	○	○
実験例A26	60	60	77/23	○	○	○	○	○	○
実験例A27	70	60	82/18	○	○	○	○	○	○

ここで、出発原料は、カオリン粉末、Cはカーボンブラ 40 【0039】  
 ック、AlF<sub>3</sub> は、試薬粉末を使用した。なお、カオリ 【表3】  
 ン粉末の分析値は、表3に示すようであった。

成 分 (重量%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	lg. Loss
41.6	42.0	0.34	0.80	0.44	0.58	0.47	11.7

表1, 2中、AlF<sub>3</sub>の配合量は、カオリンに対する外割(灼熱減量分)を除外したカオリンとAlF<sub>3</sub>の混合物100重量%中に含まれるAlF<sub>3</sub>の重量%の重量%で示し、Cの配合料は、カオリンとAlF<sub>3</sub>の混合物100重量部に対する内割の重量部で示した。

【0040】又、反応物の特性における分散性及び生成\*

10\*状態を示す、○、△、×の記号は、表4の評価と対応し、X線試験による生成鉱物の種類を示すM、C、Q、G、Aの記号は、表5の名称と対応している。

【0041】

【表4】

記 号	分 散 性	ムライト質針状結晶の生成状態 (量)
○	手で容易に分散できる	針状結晶 > 粒状物
△	機械で容易に分散できる	針状結晶 = 粒状物
×	固結して分散は不可能	針状結晶 < 粒状物

【0042】

【表5】

記 号	生成鉱物の名称
M	ムライト (mullite)
C	クリストバライト (cristobalite)
Q	クォールツ (quartz)
G	ガラス (glass)
A	コランダム (corundum)

更に、表1, 2中に、AlF<sub>3</sub>とCのいずれも添加しない場合を比較例A1、AlF<sub>3</sub>のみを添加しない場合を比較例A2～A7、Cのみを添加しない場合を比較例A8～A11として記載し、かつそれぞれの反応物の特性も併記した。

【0043】表1, 2からわかるように、AlF<sub>3</sub>のみを添加した比較例A8～A11の場合、添加量が10重量%以下では全くムライト質針状結晶が生成せず、添加量が20重量%以上となると、焼成温度が1300℃以上の場合のみムライト質針状結晶が生成されるものの、反応物の分散性は良くない。

【0044】又、Cのみを添加した比較例A2～A7の場合、添加量が40重量部以上でかつ焼成温度が120

0℃以下においてムライト質針状結晶を生成がみられるが、その生成量はわずかである。

40 【0045】AlF<sub>3</sub>とCのいずれも添加しない比較例Aは1200～1400℃のどの場合もムライト質針状結晶の生成がみられない。従って、出発原料にAlF<sub>3</sub>及びCを共に添加しない場合、あるいはAlF<sub>3</sub>又はCを別々に添加した場合、ほとんどムライト質針状結晶を生成せず、又、生成した場合でもその反応物は、分散性が良くないことがわかる。

【0046】一方、AlF<sub>3</sub>の添加量をカオリンに対し内割で5～70重量%、Cの添加量をカオリンとAlF<sub>3</sub>の混合物100重量%に対し内割で5～50重量部とした実験例A1～A27の場合、いずれも断面四角形の

ムライト質針状結晶が生成されると共に、分散性も概ね良好であり、全ての反応物中に、長さ/直径の比率が10~20程度の良好な断面矩形状のムライト質針状結晶が観察された。

【0047】特に、実験例A13~A27の場合、1200℃と比較的低温の焼成温度でも多量のムライト質針状結晶が生成され、反応物のほとんどが指で押すと簡単に分散できる程度に分散性が良好であり、指で分散できないものも水中で回転するプロペラ等を利用して簡単に分散できた。

【0048】多くの反応物中には、クリストバライト、クォールツ、ガラス等の $\text{SiO}_2$ 源から由来したと考えられる粒状物が観察された。図2はこのような反応物の顕微鏡写真で、よく発達したムライト質針状結晶と粒状物が互いに付着しないで良く分散している状態を示している。なお、図1は顕微鏡写真のスケッチである。

【0049】これらの粒状物は、水等の液体に分散させた場合、沈降速さの違いによりムライト質針状結晶から容易に分離できる。なお、ムライト質針状結晶が少量でも存在するかぎり△及び○も本発明の範囲内であるが、前述したように、ムライト質針状結晶が微量過ぎて特有の効果が観察しづかったためこれらの例は便宜的に比較例として表現した。

#### 【0050】実施例B

以下、本願の第2発明による実施例Bについて説明する。実施例Bは断面が四角形であるムライト質針状結晶を含むムライト多孔質体である。このムライト多孔質体は、主として交錯する多数のムライト針状結晶（断面四角形）で構成され軽量で通気抵抗が小さいことを特徴としている。

【0051】次に、このムライト多孔質体の製造方法を説明する。本発明において、粘土とは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を主要成分として含む多種類の粘土鉱物をさす。

【0052】このような粘土鉱物は焼成により化学反応を起こし、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）を生成する。通常、このような粘土鉱物は結晶水を伴っている。結晶水は適当な温度で仮焼されることによって脱水され無水物となる。

【0053】本発明における配合割合は原則として結晶水を伴った場合を想定して計算するが、もちろん無水物にも適用することが出来る。無水物を使用する場合は、結晶水を持つ粘土から結晶水を取去った場合を想定して配合割合を決定する。

【0054】一般に無水物よりも結晶水を含む粘土を使用した方が、ムライト針状結晶の収率が大きい。また、結晶水を含む粘土を使用すると、結晶水を含まない粘土を使用した場合に比べて結晶の長さがいっそう長くなる傾向がある。

【0055】同様に粘土鉱物の種類をムライト針状結晶の収率の面から判断すると、カオリナイトが最も好まし

い。

【0056】本発明で使用し得る他の粘土鉱物は、ハロイサイト、デッカイト、ボールクレ、チャイナクレ、フイーラクレ、フリントクレ、ソフトクレ、頁岩粘土、木節粘土、蛙目粘土、熱水性粘土などがある。場合によってはベントナイトのように $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物を比較的多く含んだ粘土も用いることが出来る。

【0057】なお、粘土は非常に微細な結晶なので、使用に際してさらに小さく粉碎する必要はない。

【0058】炭素は焼成反応の段階で化学記号Cで表される物質と、Cを容易に生成し得る物質をさす。このような炭素は、例えば前者はカーボンブラック、ガラス状炭素、活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、熱分解炭素及び不浸透炭素であり、後者はフェノール樹脂、フuran樹脂、アクリル樹脂などの合成樹脂である。

【0059】このような炭素の中で黒鉛は特に好ましい物質である。黒鉛の使用はムライト針状結晶の発達が特に著しいし、またムライト針状結晶の収率も大きい。炭素は、通常、粉末にして用いられる。粉末の寸法は、小さいほうが反応性の観点から好ましいが、あまり小さすぎると成形性の観点から好ましくない、通常、直径0.5~50 $\mu\text{m}$ 程度で用いられる。炭素はムライト針状結晶の生成と発達を促進し、さらにムライト針状結晶の生成にあずからない過剰 $\text{SiO}_2$ を分散する働きと、還元して最終的に気化し揮発させる働きを持つ。

【0060】このように焼成過程で生成する過剰の $\text{SiO}_2$ 又は $\text{SiO}_2$ を主成分とするガラス状物質からなる小さい塊の状態で成形体の中で分散して存在する。

【0061】したがって炭素の働きによって生成した針状結晶は $\text{SiO}_2$ 又は $\text{SiO}_2$ を主成分とするガラス状物質によって緻密な状態に埋められることがない。ほぼ均質で連通した無数の間隙を周囲に持つことになる。このような成形体の中の適度な間隙は焼成の最終段階において上述した $\text{SiO}_2$ 成分が揮発するための通路となる。

【0062】 $\text{AlF}_3$ は粘土と共にムライト針状結晶の生成に必要な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の供給源となるとともに、ムライト針状結晶の生成する温度を下げる働きを持つ。

【0063】使用時には、出来るだけ細かく粉碎して使用する。

【0064】本発明においては前述のごとく所定の原料を所定量配合して混合物をつくり、この混合物を成形し、その成形体を焼成する。そのとき、ある程度密封した容器内で焼成するのが好ましい。ある程度密封した容器とは、封はされているが焼成に際し容器内の過剰の $\text{SiO}_2$ 成分が炭素により還元されて容器外へ揮発出来るような機能を持つ容器をいう。

【0065】焼成段階における容器内の雰囲気は特に限定されない。例えば非酸化性の雰囲気でもよいし、少量



の酸素を含んでいてもよい。酸素を含む場合は容器内の炭素は一部酸化除去されるが、少なくとも焼成の完了時点まで容器内に一部の炭素が残っているような状態は許容出来る。具体的にいえば、このような容器は、例えば蓋付のルツボの場合、蓋をした状態又は蓋を一部開けておくような状態で容易に得られる。

【0066】焼成後、容器内には、交錯したムライト針状結晶、このムライト針状結晶の間隙に分散した状態で存在する不定形のムライト物質又はガラス状物質、及び炭素などからなる成形体が残る。

【0067】この成形体を空气中又は酸素含有雰囲気中で加熱し、残留炭素を酸化除去する。得られた多孔質体は交錯したムライト針状結晶を主体とし、その間隙に存在する少量の不定形のムライト物質又はガラス状物質からなるが、これをふっ化水素酸液で処理してムライトの純度を上げることも可能である。

【0068】加熱温度は残留炭素を酸化除去できる温度であればよく、特に限定しない。通常、800℃前後の温度が適用される。具体的には、例えば焼成に使用した容器を所定の温度に維持した状態で蓋をとり、開放状態にすることによって行われる。

【0069】成形は公知の方法で行われる。例えば原料の混合物に少量の水や有機溶媒又はこれらに結合剤を含んだ溶液を添加し、プレス成形法、押出し成形法などによって成形する。結合剤を使用する場合は、ムライト針状結晶の生成を妨げないものの中から選ばれる。そのような結合剤として、例えば各種有機系合成樹脂、天然糊材、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア等を挙げることができる。

【0070】本発明で使用するAlF<sub>3</sub>と粘土の合計物において、AlF<sub>3</sub>の割合を5～50%としたのは5%未満では粘土のムライト化温度を十分に下げることが出来ないし、またムライトの針状化を十分に促進することが出来ないからである。

【0071】またAlF<sub>3</sub>の割合が50%超の範囲では成形することが困難であるからである。

【0072】AlF<sub>3</sub>と粘土の合計物100部に対して炭素を5～100部加えとしたのは、5部未満では、不定形のガラス状物質やムライト物質をムライト針状結晶の間隙に分散させることが出来ないし、ムライトの針状化を促進させることが出来ないからである。

【0073】また100部超では成形することが困難であるからである。

【0074】焼成温度は1000～1700℃にするのが好ましい。というのは、1000℃未満ではムライト針状結晶が生成しにくいからである。一方、1600℃以上ではムライト針状結晶の他にβ-SiCも生成するようになるし、また一度生成したムライト針状結晶は一部が分解溶解し嵩比重が大きくなる傾向を持つ。特に1700℃を越す範囲では、ムライト針状結晶の分解が著しくなり、適当でない。

【0075】焼成温度が1200～1500℃の範囲は特に好ましい範囲である。この範囲ではムライト針状結晶の発達に特に著しいし、その生成量も多いからである。

#### 【0076】実験例B

本発明をさらに具体的に説明するために実験例B1～B68を用いて説明をする。

【0077】ニュージーランド産のカオリンの粉末と、AlF<sub>3</sub>の粉末と黒鉛の粉末を種々の配合比率に配合した。これらの混合物に3%のポリビニルアルコール溶液を添加して良く配合し、200Kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、厚み5mmの板状物とした。

【0078】配合の方法はカオリンとAlF<sub>3</sub>の合計物中のAlF<sub>3</sub>の含有量を5%、10%、30%、50%と変化させ、このカオリンとAlF<sub>3</sub>との合計物100部に対しそれぞれ黒鉛の粉末を5部、10部、30部、50部、100部と変化させた。

【0079】成形体をそれぞれ蓋付のアルミナルツボに入れて蓋をして電気炉の中で1300℃、1400℃、1500℃の3種類の温度で2時間焼成した。ついでルツボの蓋を開け、800℃で2時間加熱し、残留黒鉛を酸化除去し、ムライト多孔質体を得た。

【0080】別に比較例としてカオリンとAlF<sub>3</sub>の合計に対しAlF<sub>3</sub>の含有量を0%、3%、5%、10%、30%、50%とし黒鉛の粉末の添加割合をカオリンとAlF<sub>3</sub>の合計100部に対し0部、3部、5部、10部、30部、100部とした配合物について前述の実験例と同様に成形し、各温度で焼成した。

【0081】得られたムライト多孔質体についてムライト針状結晶の生成量の観察、気孔率%、嵩比重、収縮率%を測定した。測定結果を原料配合割合と共に表6～表12に示す。

#### 【0082】

【表6】

	A l F <sub>3</sub> C		1300°C			
	重量%	重量比	針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例B 1	0	0	×	2. 12	21	20. 6
比較例B 2	0	3	×	2. 00	25	17. 0
比較例B 3	0	5	×	1. 92	29	15. 0
比較例B 4	0	10	×	1. 74	36	10. 8
比較例B 5	0	30	△	1. 26	52	7. 8
比較例B 6	0	50	△	1. 19	55	9. 3
比較例B 7	0	100	△	0. 94	63	2. 2
比較例B 8	3	0	×	1. 76	43	7. 6
比較例B 9	3	3	×	1. 66	44	6. 6
比較例B 10	3	5	×	1. 61	45	6. 0
比較例B 11	3	10	×	1. 49	48	5. 0
比較例B 12	3	30	×	1. 22	54	3. 8
比較例B 13	3	50	×	1. 16	56	4. 3
比較例B 14	3	100	×	0. 99	60	1. 6
比較例B 15	5	0	×	1. 50	48	4. 0
比較例B 16	5	3	○	1. 44	49	3. 9
実験例B 1	5	5	◎	1. 40	50	3. 8
実験例B 2	5	10	◎	1. 35	51	3. 5
実験例B 3	5	30	◎	1. 18	56	3. 5
実験例B 4	5	50	◎	1. 15	58	3. 6
実験例B 5	5	100	◎	1. 00	62	1. 0

【0083】

【表7】

	AlF <sub>3</sub>		C	1300℃		收縮率%
	重量%	重量比		針狀結晶量	高比重	氣孔率%
比較例B17	10	0		△	1.20	55
比較例B18	10	3		○	1.19	55
実験例B6	10	5		◎	1.18	56
実験例B7	10	10		◎	1.16	56
実験例B8	10	30		◎	1.10	59
実験例B9	10	50		◎	1.10	59
実験例B10	10	100		◎	1.01	61
比較例B19	30	0		○	0.90	67
比較例B20	30	3		○	0.84	68
実験例B11	30	5		◎	0.81	70
実験例B12	30	10		◎	0.75	72
実験例B13	30	30		◎	0.67	78
実験例B14	30	50		◎	0.80	72
実験例B15	30	100		◎	0.84	68
比較例B21	50	0		○	0.65	84
比較例B22	50	3		○	0.63	86
実験例B16	50	5		◎	0.61	87
実験例B17	50	10		◎	0.60	88
実験例B18	50	30		◎	0.59	91
実験例B19	50	50		◎	0.60	89
実験例B20	50	100		◎	0.63	85

【0084】

【表8】

	AlF <sub>3</sub>		C	1400°C			
	重量%	重量比		針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例B23	0	0		×	2.55	2	22.1
比較例B24	0	3		×	2.30	13	19.0
比較例B25	0	5		×	2.12	19	17.0
比較例B26	0	10		×	1.77	30	12.8
比較例B27	0	30		△	1.35	48	7.8
比較例B28	0	50		○	1.29	50	6.4
比較例B29	0	100		○	1.15	54	0.6
比較例B30	3	0		×	1.90	38	16.5
比較例B31	3	3		×	1.78	41	13.9
比較例B32	3	5		×	1.66	42	12.5
比較例B33	3	10		△	1.49	45	9.7
比較例B34	3	30		○	1.28	52	6.4
比較例B35	3	50		○	1.23	54	5.0
比較例B36	3	100		○	1.10	59	0.4
比較例B37	5	0		×	1.68	41	13.9
比較例B38	5	3		○	1.53	44	11.5
実験例B21	5	5		◎	1.47	45	10.0
実験例B22	5	10		◎	1.36	48	8.3
実験例B23	5	30		◎	1.23	54	5.6
実験例B24	5	50		◎	1.18	56	4.3
実験例B25	5	100		◎	1.07	59	0.3

【0085】

【表9】

	AlF <sub>3</sub>		C	重量比	1400°C			
	重量%				針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例B39	10		0		△	1.46	47	10.2
比較例B40	10		3		○	1.38	49	8.7
実験例B26	10		5		◎	1.34	50	8.0
実験例B27	10		10		◎	1.24	53	6.6
実験例B28	10		30		◎	1.10	59	3.9
実験例B29	10		50		◎	1.09	59	2.5
実験例B30	10		100		◎	1.00	62	0.1
比較例B41	30		0		○	1.02	62	4.0
比較例B42	30		3		○	0.94	64	3.2
実験例B31	30		5		◎	0.90	66	2.5
実験例B32	30		10		◎	0.82	69	1.2
実験例B33	30		30		◎	0.73	74	-1.8
実験例B34	30		50		◎	0.79	70	-3.0
実験例B35	30		100		◎	0.80	71	-1.0
比較例B43	50		0		○	0.70	80	0
比較例B44	50		3		○	0.67	81	-0.7
実験例B36	50		5		◎	0.66	82	-1.4
実験例B37	50		10		◎	0.64	84	-2.3
実験例B38	50		30		◎	0.63	86	-3.2
実験例B39	50		50		◎	0.66	83	-3.8
実験例B40	50		100		◎	0.66	82	-2.5

[0086]

[表10]

AlF <sub>3</sub>		C	1500°C		針狀結晶量	高比重	氮孔率%	收縮率%
重量%	重量比	重量%	重量比					
比較例B45	0	0	△	2.53	4	30.0		
比較例B46	0	3	△	2.25	12	26.4		
比較例B47	0	5	△	2.10	21	23.8		
比較例B48	0	10	△	1.77	33	19.0		
比較例B49	0	30	△	1.38	47	11.5		
比較例B50	0	50	○	1.34	48	8.8		
比較例B51	0	100	○	1.11	56	1.3		
比較例B52	3	0	△	2.50	6	29.0		
比較例B53	3	3	△	2.13	20	24.4		
比較例B54	3	5	△	1.98	26	22.0		
比較例B55	3	10	△	1.60	38	17.0		
比較例B56	3	30	○	1.31	51	9.6		
比較例B57	3	50	○	1.28	51	7.7		
比較例B58	3	100	○	1.19	58	1.0		
比較例B59	5	0	△	2.47	8	28.0		
比較例B60	5	3	○	2.00	25	24.0		
実験例B41	5	5	◎	1.80	30	21.1		
実験例B42	5	10	◎	1.49	41	15.7		
実験例B43	5	30	◎	1.26	54	8.4		
実験例B44	5	50	◎	1.23	53	5.5		
実験例B45	5	100	◎	1.07	59	-0.3		

【0087】

【表11】

	AlF <sub>3</sub> 重量%	C 重量比	1500°C			
			針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例B61	10	0	△	2.39	11	29.5
比較例B62	10	3	○	1.65	36	22.6
実験例B46	10	5	◎	1.50	45	20.0
実験例B47	10	10	◎	1.25	53	14.0
実験例B48	10	30	◎	1.10	59	5.3
実験例B49	10	50	◎	1.10	58	2.7
実験例B50	10	100	◎	1.02	61	0.2
比較例B63	30	0	○	1.00	63	4.3
比較例B64	30	3	○	0.91	66	3.0
実験例B51	30	5	◎	0.87	68	2.1
実験例B52	30	10	◎	0.82	71	0.7
実験例B53	30	30	◎	0.79	75	-1.8
実験例B54	30	50	◎	0.80	72	-2.0
実験例B55	30	100	◎	0.79	71	-0.5
比較例B65	50	0	○	0.72	81	0.5
比較例B66	50	3	○	0.66	82	0
実験例B56	50	5	◎	0.65	83	0
実験例B57	50	10	◎	0.63	85	-0.1
実験例B58	50	30	◎	0.59	89	-2.2
実験例B59	50	50	◎	0.61	86	-2.8
実験例B60	50	100	◎	0.67	82	-1.4

【0088】

【表12】

	焼成温度 ℃	針状結晶量	嵩比重	気孔率 %	収縮率 %
比較例B67	900	×	0.94	63	-1.1
実験例B61	1000	◎	0.85	67	-2.2
実験例B62	1100	◎	0.81	70	-2.4
実験例B63	1200	◎	0.79	70	-2.0
実験例B64	1300	◎	0.80	72	-2.0
実験例B65	1400	◎	0.79	70	-3.0
実験例B66	1500	◎	0.80	72	-2.0
実験例B67	1600	◎	0.82	70	-2.0
実験例B68	1700	◎	0.87	66	-1.1

表6と7、表8と9、表10と11はそれぞれ1300℃、1400℃、1500℃の焼成温度に対応する。また、実験に使用したニュージーランド産のカオリンの分析値を表13に示す。

【0089】

【表13】



29

30

成分 (重量%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
49.3	36.0	0.22	0.06	0.02	0.03	0.01	0.07
							14.1

各表において収縮率%は焼成前の寸法に対する、焼成前後の寸法差の割合とする。正の数値は焼成により収縮したことを示し、負の数値は焼成により膨張したことを示す。

【0090】ムライト針状結晶の生成量の観察結果は4種類に分類し×、△、○、◎で表示する。針状結晶の生成量は△<○<◎の順に多くなり、×はムライト針状結晶が全く生成していないグループを示す。

【0091】△及び○はムライト針状結晶が生成しても少量であり、製造方法としては余り望ましくないグループであることを示す。◎はムライト針状結晶の生成量が

最大のグループであることを示し、望ましい製造方法である。

【0092】表6～表12において比較例B1～16、17、18、19、20、21、22、23～38、39、40、41、42、43、44、45～60、61、62、63、64、65、66は、いずれもA1F<sub>3</sub>の含有量が0～3%又は黒鉛の添加量が0～3部の範囲であり、ムライト針状結晶が全く生成していないか、生成していても少量で不満足な量であることを示す。また、比較例は、すべて気孔率も小さく焼成に伴う収縮率も大きな値を示した。

【0093】ところで、ムライト針状結晶が少量しか存在しない△及び○も本発明の範囲内であるが、前述のようにムライト針状結晶が微量すぎて特有の効果が観察しなかったため、これらの例は便宜的に比較例として表現したこれに対し、実験例はいずれもA1F<sub>3</sub>の含有量が5～50%及び黒鉛の添加量が5～100部の範囲であり、針状化状態は、◎で表されるように、ムライト針状結晶の生成量は満足出来る量であった。同時に大部分で、気孔率も十分大きく、収縮率も小さな値を示した。また、この条件のものは生成したムライト針状結晶の長さも比較的長い傾向を示した。しかもムライト針状結晶の断面形状は四角形であった。

【0094】次に焼成温度について実験例を参照して述べる。

【0095】表6～11で示した配合の内、A1F<sub>3</sub>の含有量が30%、黒鉛の添加量が50%の配合につき、改めて焼成温度を900℃から100℃間隔で1700℃まで変化させた試験を行った。

【0096】その結果を表12と図3に示す。

【0097】表12において、比較例B67は焼成温度が900℃と低いため成形体中にムライト針状結晶は全く生成しなかった。

【0098】これに対し、実験例B61～68では、いずれも十分な量のムライト針状結晶が生成し、その長さも長かった。同時に気孔率も十分に高く、また収縮率も十分に小さかった。

【0099】

【発明の効果】本願の発明は断面が矩形であることを特徴とするムライト質針状結晶を要旨とし、第2発明は断面が四角形であるムライト質針状結晶を含むことを特徴とするムライト多孔質体を要旨としているので、強化材として及び／又は磨耗抵抗を上げる目的で母材に添加した時に、従来の断面円形状ムライト多結晶質繊維を用いた場合に比べて、繊維の断面積当りに対する外周の長さが大きい定量的及び／又は定性的に異なる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

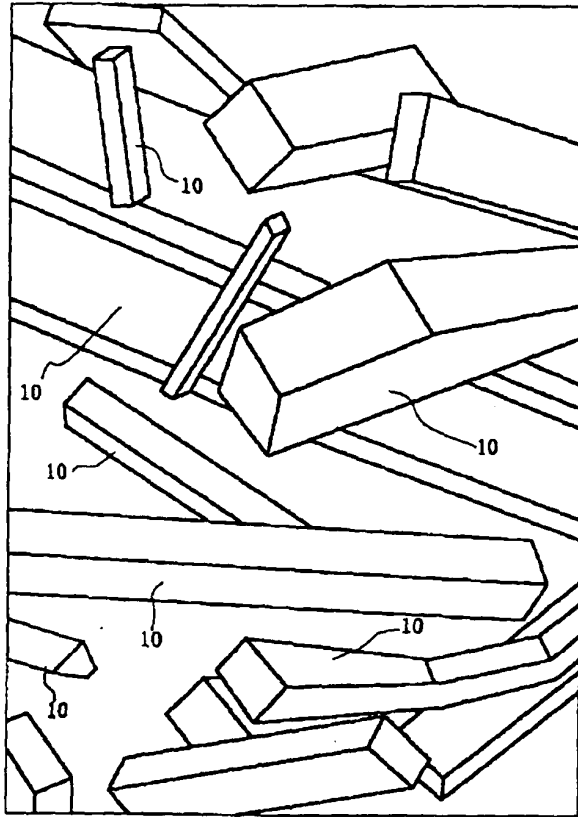
【図1】本発明のムライト質針状結晶を顕微鏡で見たスケッチ図。

31

【図2】本発明のムライト質針状結晶の結晶構造を表わす写真。

【図3】実験例Bにおける焼成温度と嵩比重の関係を示

【図1】



32

すグラフである。

【符号の説明】

10 ムライト質針状結晶

【図2】

写真代用写真

写真



50 μm

【図 3】

